

## Materiales de carbono en fotocatalisis

Leticia F. Velasco, Conchi O. Ania

Instituto Nacional del Carbón (INCAR), CSIC, Oviedo 33080, España

### 1. Introducción

En los últimos años han emergido una serie de tecnologías destinadas a la eliminación completa de compuestos aromáticos persistentes de las aguas, siendo la degradación fotocatalítica una de las más prometedoras [1]. Esta tecnología, englobada dentro de los denominados procesos avanzados de oxidación (PAO), ofrece la ventaja de destruir los contaminantes, en comparación con las técnicas convencionales de separación que sólo transfieren los contaminantes de una fase a otra.

La IUPAC [2] define la fotocatalisis como "la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético". La radiación incidente pertenece a la región visible o ultravioleta del espectro electromagnético, y actúa solamente como activador o inductor de la reacción y no como catalizador, pues se consume en el proceso. El material que se utiliza como fotocatalizador es un semiconductor, el cual se caracteriza por poseer una estructura electrónica de bandas adecuada que le permite generar pares electrón/hueco (excitones) al ser irradiado con luz de una longitud de onda adecuada. Estos, a su vez, favorecen la formación de otras especies altamente reactivas (radicales hidroxilo, superóxido,...), las cuales pueden desencadenar la reacción química deseada tal como la degradación de contaminantes (Figura 1).

Desde que en 1972 Fujishima y Honda descubrieron que, expuesto al sol, el  $\text{TiO}_2$  podía producir la disociación fotocatalítica del agua [3], este semiconductor se ha convertido en el fotocatalizador más utilizado en aplicaciones medioambientales [4]. Su baja energía de banda prohibida o *band gap* (3,2 eV), junto con una elevada estabilidad y efectividad bajo luz ultravioleta, bajo coste, inocuidad,..., son los principales factores que han contribuido a este hecho. Además el potencial de oxidación redox de un gran número de compuestos orgánicos se sitúa por encima de la banda de valencia del dióxido de titanio, condición imprescindible para su foto-oxidación (Figura 1). Sin embargo también presenta una serie de desventajas como son una baja decantabilidad en el medio de reacción dificultando

su recuperación y posterior reutilización, elevada recombinación de los pares electrón-hueco, y escasa absorción en el espectro solar (inferior al 5 %). Por todo ello, la búsqueda de fotocatalizadores que mejoren la eficiencia del proceso de fotodegradación y minimicen los problemas operacionales del óxido de titanio es uno de los objetivos principales de la investigación actual en el área de la fotocatalisis.

Además del óxido de titanio, semiconductores de metales de transición -principalmente óxidos, sulfuros y óxidos mixtos- han sido utilizados como fotocatalizadores para diversas aplicaciones medioambientales [5].

### 2. Composites semiconductor/carbono

En los últimos años, la inmovilización de semiconductores sobre materiales de carbono ha despertado un enorme interés, dando lugar a un gran número de publicaciones científicas (Figura 2). Debido a la variedad de propiedades físico-químicas, texturales y estructurales que presentan los materiales de carbono, un gran número de ellos (incluyendo carbón activado, nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullereno, espumas de carbono, negro de carbono,...) han sido utilizados en la síntesis de fotocatalizadores híbridos semiconductor/carbono [6-12], si bien es el carbón activado el más estudiado hasta la fecha debido a su elevada superficie específica.

Una de las estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico consiste en aumentar el área superficial del catalizador, con objeto de incrementar la superficie irradiada y de mejorar el contacto catalizador/contaminante. Así, en los últimos años la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha dirigido fundamentalmente a la preparación de semiconductores de elevada área superficial o bien a depositarlos sobre soportes porosos [13-17] de diversa naturaleza.

Cuando se deposita el semiconductor sobre un soporte poroso, se persigue un doble objetivo. En primer lugar, favorecer el contacto entre el compuesto a degradar y la superficie del catalizador, acelerando de este modo el proceso de descomposición mediante la transferencia de moléculas adsorbidas

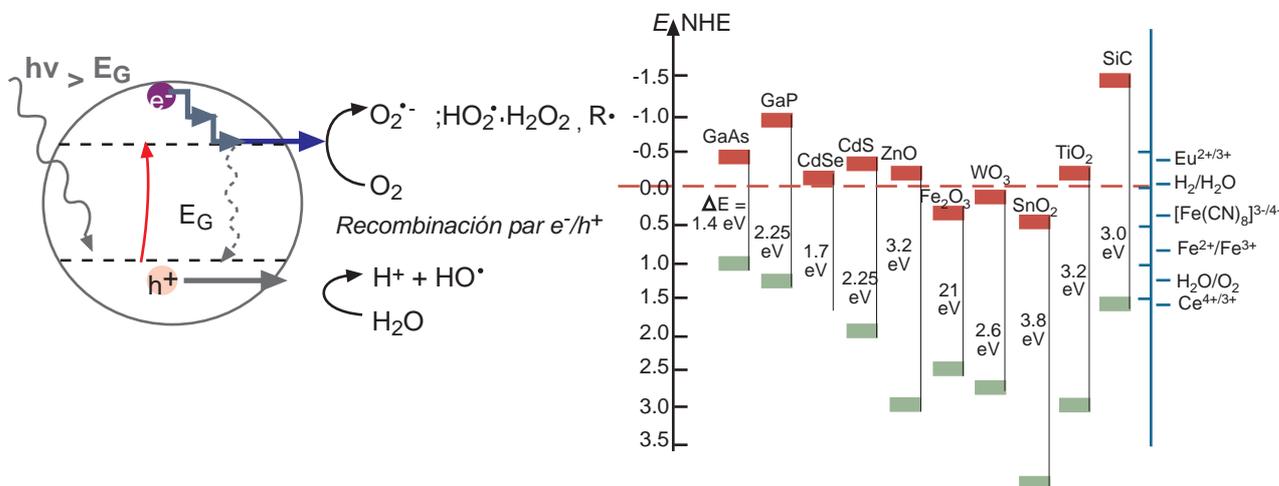
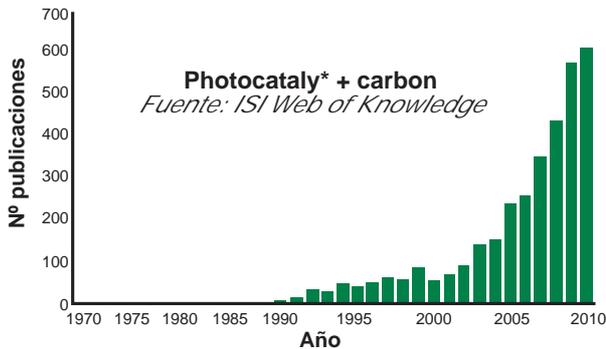


Figura 1. Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor y posición de las bandas de conducción y de valencia de los diferentes semiconductores.

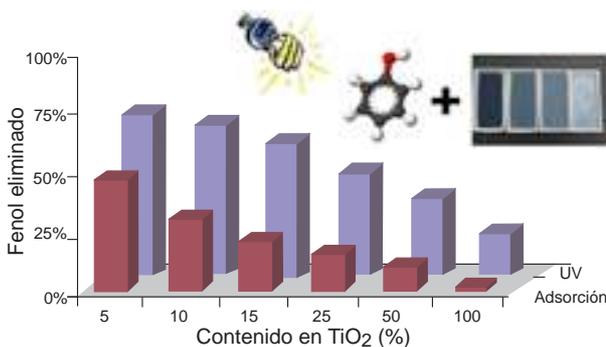
a la superficie del  $TiO_2$ . Por otro lado, se modifica el tamaño de partícula del fotocatalizador, facilitando su recuperación del medio de reacción por simple decantación o filtración [17,18].



**Figura 2.** N° de publicaciones anuales empleando materiales de carbono en fotocatalisis.

Los materiales de carbono contribuyen a la mejora del proceso fotocatalítico fundamentalmente a través de uno de los tres mecanismos siguientes: minimización de la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, modificación del band gap del fotocatalizador hacia mayores longitudes de onda, y presencia de centros de adsorción que aceleran el contacto entre el contaminante y el catalizador.

Se ha observado que existe una clara correlación entre la actividad fotocatalítica del composite  $C/TiO_2$  y las propiedades texturales y la química superficial del carbón activado utilizado como soporte. Concretamente, la capacidad de adsorción del material carbonoso limita la accesibilidad y difusión del contaminante a través de su estructura porosa hasta la superficie de la especie foto-activa, afectando directamente a la cinética del proceso de degradación. Este cambio en la velocidad de degradación de los contaminantes en función de las propiedades del material de carbono se ha descrito en la literatura como efecto sinérgico entre el  $TiO_2$  y el material carbonoso para la degradación de compuestos fenólicos (Figura 3) [19, 20].



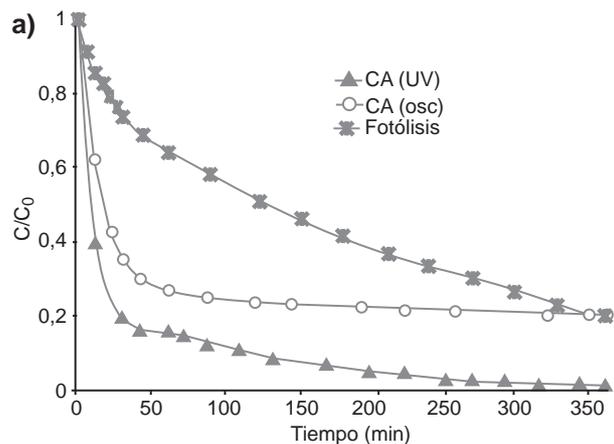
**Figura 3.** Porcentaje de fenol eliminado en presencia de fotocatalizadores  $C/TiO_2$  con contenido variable en  $TiO_2$  en los experimentos de adsorción y fotodegradación (UV).

Por otro lado, también se ha observado como la química superficial del carbón activado, en particular su punto de carga cero, tiene una gran influencia en la fotoactividad y selectividad del catalizador híbrido  $C/TiO_2$  empleado, de manera que la presencia del material de carbono puede modificar el mecanismo de degradación [19-21] de compuestos fenólicos, o incluso desplazar el intervalo de absorción del catalizador hacia la región visible del espectro electromagnético [22].

### 3. Comportamiento foto-catalítico intrínseco de materiales de carbono

Tradicionalmente, la actividad fotocatalítica de composites carbono/semiconductor se atribuye al semiconductor inmovilizado, mientras que el material de carbono se considera un soporte inerte cuyo papel se limita a mejorar la cinética de degradación del compuesto a eliminar por efecto de la estructura porosa.

Recientemente se ha descrito un comportamiento fotocatalítico anómalo en ciertos materiales de carbono sometidos a irradiación UV en ausencia de semiconductores [7, 23-24]. En contacto con una disolución de fenol, cuando determinados carbonos activados se sometieron a irradiación UV se observó un considerable aumento en la velocidad de eliminación de fenol en disolución en comparación con la tasa de eliminación de este compuesto debido exclusivamente a la adsorción en la porosidad de los carbonos (reacción no catalítica llevada a cabo en ausencia de irradiación ultravioleta) (Figura 4a). A partir de los valores de la concentración final de carbono orgánico total (COT) en el medio de reacción se puede hacer una estimación del éxito del proceso de fotodegradación, evaluando el porcentaje de contaminante que se ha mineralizado (es decir, se ha transformado en  $CO_2$  y  $H_2O$ ). Si bien en la reacción de fotólisis se elimina un 80% del fenol inicial presente en el medio (Figura 4a), la evolución del COT en disolución pone de manifiesto que no se produce mineralización alguna (Figura 4b). Sin embargo, es significativo señalar que mientras el valor final del COT para el proceso de adsorción es de 15 mg C/L, al irradiar con luz UV este valor disminuye hasta 10 mg C/L, no variando la capacidad de adsorción del material en uno u otro experimento. Con todo, la utilización de carbonos activados como fotocatalizadores (sin aditivos semiconductores) permite mejorar la degradación de fenol, en comparación con la reacción de degradación fotolítica.



**b)**

	CA(UV)	Fotólisis
Catecol (mmol/L)	0,003	0,053
Hidroquinona (mmol/L)	0,001	0,003
Benzoquinona (mmol/L)	< 0,001	0,012
COT (mg C/L)	9,7	76
% mineralización	87	0

**Figura 4.** a) Evolución de la concentración de fenol en ausencia de catalizador (fotólisis) y en presencia de un carbón activado sin (osc) y con luz ultravioleta (UV). b) Concentración final de los intermedios aromáticos de fotodegradación, carbono total y porcentaje de mineralización tras 6 horas de irradiación con luz UV. COT inicial disolución de fenol = 76 mg C/L.

Para poder comparar la eficiencia de los materiales de carbono como catalizadores en la fotodegradación de fenol, en comparación con la degradación fotoasistida en ausencia de catalizador se evaluó el rendimiento cuántico de ambos procesos bajo las mismas condiciones de irradiación (previa determinación del flujo de fotones incidente proporcionado por la fuente de irradiación mediante actinometría [25]). El rendimiento cuántico de fotodegradación de un determinado compuesto -  $\phi$  -, definido por la IUPAC como el número de moles (N) degradado por mol de fotones absorbidos, se puede determinar mediante la ecuación [2]:  $\Delta N = \phi I_A \Delta t$  siendo  $I_A$  el flujo de fotones absorbido por la muestra, N el número de moles degradados y t el tiempo de irradiación.

El valor del rendimiento cuántico obtenido para la degradación de fenol por irradiación UV en ausencia de catalizador (fotólisis), fue de 16 mmol/Einstein s. En presencia de los materiales de carbono, estimar el rendimiento fotoquímico es una tarea complicada, entre otros motivos, debido a las dificultades asociadas a la evaluación del flujo de fotones incidente, o la tasa de eliminación de fenol por adsorción.

Por un lado, en presencia de materiales de carbono porosos, la fotodegradación es un proceso complejo debido a que co-existen simultáneamente varios procesos: reacción fotolítica, foto-oxidación catalizada y adsorción física. Durante la irradiación, la disolución inicial de fenol se convierte en una mezcla multi-componente, debido a que la ruta de degradación de fenol genera derivados fenólicos hidroxilados (benzoquinona, catecol, hidroquinona, resorcinol) y ácidos orgánicos de cadena corta (maleico, malónico, etc.) [26]. Estos compuestos pueden sufrir nuevas reacciones de fotodescomposición por acción de la luz UV, o competir con el fenol inicial por los sitios de adsorción de la porosidad del material de carbono usado como fotocatalizador.

Por otro lado, al tratarse de sólidos opacos una fracción importante de luz es absorbida por los materiales de carbono, dificultando determinar con exactitud el flujo fotónico incidente; además la presencia de partículas de catalizador suspendidas en el medio de reacción da lugar a cierta dispersión de la luz (*light scattering*).

Por lo tanto, para poder evaluar el rendimiento cuántico de materiales de carbono utilizados como fotocatalizadores, y al mismo tiempo discriminar si la respuesta fotoquímica observada [22,24,27] en la degradación de fenol al irradiar materiales de carbono con luz UV en ausencia de aditivos conductores, es un comportamiento intrínseco y generalizado de los materiales de carbono, se diseñaron una serie de experiencias fotocatalíticas innovadoras. El objetivo perseguido consistió en seguir la reacción de foto-oxidación desde una perspectiva diferente: analizando la composición en

disolución y en el interior de la porosidad de los catalizadores de carbono.

La sistemática experimental (Figura 5) consistió en una primera etapa de pre-adsorción del contaminante en los materiales de carbono, poniendo en contacto los catalizadores en agitación con el compuesto a degradar. De esta manera durante la irradiación posterior se eliminan tanto la componente de degradación no catalizada (fotólisis) como la cinética de adsorción de fenol, puesto que la pre-adsorción se lleva a cabo hasta que todo el compuesto desaparece de la fase acuosa, y por tanto es retenido en la porosidad de los catalizadores. La segunda etapa consiste en irradiar los catalizadores pre-adsorbidos con luz UV; finalmente se analiza la composición de la fase acuosa y se realiza una extracción de los sólidos carbonosos con disolventes orgánicos, con objeto de cerrar el balance de materia. De este modo, la fotodegradación del compuesto pre-adsorbido ha de ocurrir necesariamente en el interior de la porosidad del material de carbono.

Otra ventaja de este tipo de experimentos es que permite la evaluación de un pseudo-rendimiento cuántico ( $\phi_{ps}$ ), para determinar la eficiencia de fotodegradación de fenol cuando se utilizan materiales de carbono como catalizadores. Como se ha mencionado anteriormente, no es posible determinar con exactitud el flujo de fotones absorbido por las moléculas de fenol retenidas en la porosidad de los materiales de carbono, debido a que estos absorben una fracción de la radiación incidente proporcionada por la lámpara.

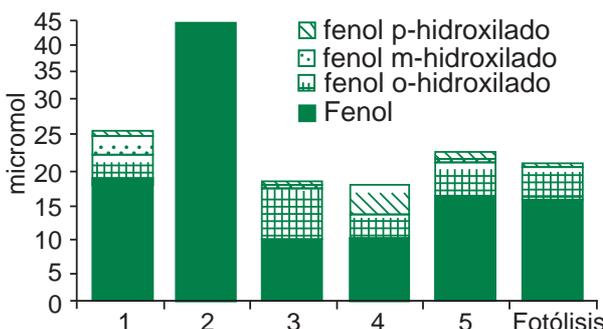
No obstante, es razonable pensar que la cantidad de luz incidente en presencia de materiales de carbono es inferior a la determinada en la reacción fotolítica, donde no hay adsorción ni dispersión de luz por el catalizador. Asumiendo que toda la radiación incidente reacciona con las moléculas de fenol retenidas en la porosidad (es decir, despreciando la componente de absorción y dispersión del catalizador), se podría estimar un pseudo-rendimiento cuántico ( $\phi_{ps}$ ). Este parámetro así calculado proporciona el límite mínimo del valor real del rendimiento cuántico ( $\phi$ ), permitiendo comparar diferentes materiales de carbono entre sí, y con la reacción fotolítica.

El análisis de varios materiales de carbono con distintas propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas ha permitido además establecer una relación entre la respuesta fotoquímica observada en los distintos carbones [24] y su eficiencia de foto-oxidación de fenol en disolución acuosa. Entre los carbones seleccionados destacan carbones activados de origen mineral y vegetal, materiales de carbono de naturaleza hidrófoba e hidrófila, carbones porosos obtenidos a partir de técnicas de nanomoldeo y carbonización hidrotermal, carbones con distinto grado de grafitización, grafitos, grafitos expandidos, etc.



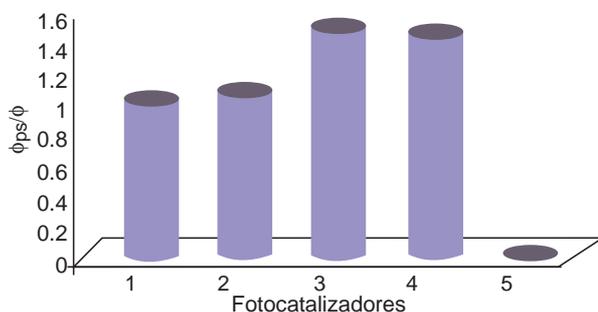
Figura 5. Esquema del procedimiento experimental.

Con independencia de la naturaleza de los materiales de carbono estudiados, no se detectó ningún compuesto en la fase acuosa durante o tras la irradiación de los carbones pre-adsorbidos, lo que indica que no ocurre lixiviación del fenol (ni de sus compuestos de degradación). Por otro lado, no todos los materiales de carbono pre-adsorbidos presentaron actividad fotocatalítica (Figura 6), lo que demuestra que no se trata de una propiedad intrínseca de los materiales de carbono sino que este comportamiento depende en gran medida de la estructura y/o composición química de los mismos. Además, la naturaleza y cantidad de los intermedios de degradación detectados varía en función del material de carbono irradiado, lo que confirma que el mecanismo de foto-oxidación de fenol se modifica en presencia del catalizador de carbono.



**Figura 6.** Identificación y cuantificación de los intermedios aromáticos detectados en los extractos de varios materiales de carbono (1, 2, 3, 4, 5) preadsorbidos y sometidos a irradiación UV durante 20 minutos.

El pseudo-rendimiento cuántico ( $\phi_{ps}$ ) de degradación de fenol, evaluado para cuatro carbones activados que presentaron foto-actividad intrínseca (Figura 7) muestra valores superiores o similares a los del proceso en ausencia de catalizador. Teniendo en cuenta, tal y como se ha comentado anteriormente, que el pseudo-rendimiento cuántico aquí calculado correspondería al límite inferior del valor real -puesto que se están despreciando diversos factores que no ocurren en el proceso fotolítico-, es de esperar que el rendimiento cuántico real para estos cuatro fotocatalizadores sea muy superior al correspondiente a la irradiación en ausencia de catalizador. Además, en todos los materiales de carbono que presentan foto-actividad, la tasa de mineralización de fenol fue muy superior a la de la degradación fotolítica (Figura 4a,b).



**Figura 7.** Pseudo-rendimiento cuántico ( $\phi_{ps}$ ) evaluado para distintos materiales de carbono, normalizado frente a la degradación fotolítica de fenol ( $\phi$ ).

El origen de este comportamiento o su relación con las propiedades de los materiales de carbono aún es bastante incierto y por tanto objeto de estudio en nuestro grupo de investigación. Por ejemplo, se han analizado materiales de carbono de naturaleza hidrofóbica e hidrofílica, mostrando en ambos casos elevada foto-actividad intrínseca para la degradación de fenol en fase acuosa. Asimismo, se han estudiado

materiales de carbono sintéticos desprovistos de materia mineral inorgánica, y carbones con contenidos variable en cenizas (tras un tratamiento de desmineralización); si bien la material mineral puede contribuir a aumentar la foto-actividad del catalizador (en función de su composición), no se ha observado ninguna tendencia clara respecto a este parámetro puesto que algunos materiales de carbono estudiados han mostrado una la foto-actividad alta en ausencia de material mineral [28].

Si bien aún es necesario profundizar en estos aspectos para comprender el proceso de foto-oxidación de un determinado compuesto utilizando materiales de carbono como catalizadores, el mecanismo más plausible parece estar relacionado con la generación de portadores de carga durante la exposición del material de carbono a la radiación. Se ha postulado que bajo iluminación con luz ultravioleta, una fracción del flujo de fotones incidente provocaría la generación de portadores de carga, los cuales podrían difundir a través de las capas gráficas del material de carbono; esta migración de los electrones fotogenerados minimizaría su recombinación favoreciendo la transferencia a las moléculas que se encuentren adsorbidas (contaminante, agua). Los portadores de carga fotogenerados tendrían suficiente potencial redox para generar especies altamente reactivas ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y/o oxidar directamente al contaminante. La formación de radicales hidroxilo al irradiar materiales de carbono con energía de longitud de onda adecuada es bastante plausible tanto en la superficie externa en contacto con la disolución acuosa [29, 13], como en el interior de los poros puesto que la co-adsorción de agua junto con el contaminante en la porosidad del material de carbono es habitual en procesos de adsorción [30].

Teniendo en cuenta que el carbón activado es el adsorbente más empleado en procesos de descontaminación de aguas, estos resultados abrirían la posibilidad de llevar a cabo la degradación in-situ de los contaminantes adsorbidos en el interior de estos materiales sin la necesidad de semiconductor alguno.

## 5 Referencias

- 1 G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, J. Hazard. Mater. 160, 265-288, 2008.
- 2 S.E. Braslavsky, Pure Appl. Chem. 79, 293-465, 2007.
- 3 A. Fujishima, K. Honda, Nature 238, 37-38, 1972.
- 4 E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.), Photocatalysis: Fundamental and Applications, Wiley, New York, 1989.
- 5 K. Rajeshwar, N.R. Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, Chem. Mater. 13, 2765-2782, 2001.
- 6 J.L. Faria, W. Wang, Carbon materials in photocatalysis. In: P. Serp, J.L. Figueiredo, editores. Carbon materials for catalysis. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 481-506, 2009.
- 7 Y. Luo, Y. Heng, X. Dai, W. Chen, J. Li, J. Solid. State Chem. 182, 2521-2525, 2009.
- 8 V. Apostolopoulou, J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Colloid. Surface A 349, 189-194, 2009.
- 9 G. Yu, Z. Chen, Z. Zhang, P. Zhang, Z. Jiang, Catal. Today 90, 305-312, 2004.

- <sup>10</sup> T.N. Lambert, C.A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N.S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T.J. Boyle, D.R. Wheeler, D.L. Huber, *J. Phys. Chem. C* 113, 19812-19823, 2009.
- <sup>11</sup> R. Yuan, J. Zheng, R. Guan, Y. Zhao, *Colloid. Surface A* 254, 131-136, 2005.
- <sup>12</sup> L.F. Velasco, B. Tsyntarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, J.B. Parra, C.O. Ania, *J. Hazard. Mater.* 184, 843-848, 2010.
- <sup>13</sup> H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, *Appl. Catal. B-Environ.* 63, 60-67, 2006.
- <sup>14</sup> M. Mohseni, *Chemosphere* 59, 335-342, 2005.
- <sup>15</sup> A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elípe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal. B-Environ.* 7, 49-63, 1995.
- <sup>16</sup> G. Li Puma, A. Bonob, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J. Hazard. Mater.* 157, 209-219, 2008.
- <sup>17</sup> T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos, *Appl. Catal. B Environ.* 73, 227-235, 2007.
- <sup>18</sup> J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, *Appl. Catal. B Environ.* 44, 161-172, 2003.
- <sup>19</sup> J. Matos, A. Garcia, T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Ferronato, *Catal. Lett.* 130, 568-574, 2009.
- <sup>20</sup> W. Wang, C.G. Silva, J.L. Faria, *Appl. Catal. B-Environ.* 70, 470-478, 2007.
- <sup>21</sup> L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, *Adsorpt. Sci. Technol.* 28, 727-738, 2010.
- <sup>22</sup> J.M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54, 255-265, 1999.
- <sup>23</sup> L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, *Appl. Surf. Sci.* 256, 5254-5258, 2010.
- <sup>24</sup> L.F. Velasco, I.M. Fonseca, J.B. Parra, J.C. Lima, C.O. Ania, *Carbon* 2011 (en prensa).
- <sup>25</sup> H.K. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* 76, 2105-2146, 2004.
- <sup>26</sup> A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Appl. Catal. B Environ.* 39, 97-113, 2002.
- <sup>27</sup> B. Tryba, *Int. J. Photoenergy*, Nº 721824, 2008.
- <sup>28</sup> L.F. Velasco, Estudio de la fotodegradación de fenol sobre materiales carbonosos, Trabajo de Investigación, Universidad de Oviedo, Junio 2010.
- <sup>29</sup> X. Quan, Y. Zhang, S. Chen, Y. Zhao, F. Yang, *Molec Catal A: Chem* 263, 216-222, 2007.
- <sup>30</sup> L.F. Velasco, C.O. Ania, *Adsorpt.* 17, 247-254, 2011.